

[print out](#)

Patent/Publication No. 200418718

Title Antibacterial composition and antibacterial products

Publication Date 2004/10/01

Application Date 2004/01/19

Application No. 093101305

IPC **C01B-025/45**

Inventor ONO, YASUHARU JP

Applicant TOAGOSEI CO., LTD. JP

Priority Number 20030120JP20030010588

Abstract

The present invention is related to an antibacterial composition. The subject of the present invention is to improve the processing suitability of an antibacterial product of fiber or film etc. by blending an antibacterial composition consisting of a silver antibacterial agent of silver ion containing phosphoric acid 4 valence metallic salt antibacterial agent particles etc. The antibacterial composition of the present invention is characterized by that it comprises particles of the phosphoric acid 4 valence metallic salt antibacterial agent of the following formula (1) and inorganic compound with Mohs' hardness less than 6: $A_g a Q_b M_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ (1) (wherein Q is at least 1 kind of ion selected from a group consisting of an alkali metal ion, an alkali earth metal ion, an ammonium ion and a hydrogen ion, M is a 4 valence metal ion, n is a number to satisfy $0 \leq n \leq 6$, each of a and b is a positive number, m is the valence number of Q, and $a+mb=1$), the maximum diameter of those particles is substantially less than $10 \mu m$.

Individual

F

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2003.01.20 特願 2003-010588

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

發明專利說明書

200418718

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93/01305

※申請日期：93.1.19

※IPC 分類：C01B25/45

壹、發明名稱：(中文/英文)

抗菌性組成物及抗菌性製品

ANTIBACTERIAL COMPOSITION AND ANTIBACTERIAL PRODUCTS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東亞合成股份有限公司(東亜合成株式会社)

TOAGOSEI CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

山寺炳彦/YAMADERA, AKIHIKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西新橋 1 丁目 14 番 1 號

1-14-1, Nishi Shimbashi, Minato-ku, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

大野康晴/YASUHARU ONO

住居所地址：(中文/英文)

日本國愛知縣名古屋市港區船見町 1 番地の 1 東亜合成株式會社內

c/o TOAGOSEI CO., LTD.

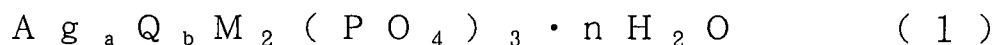
1-1, Funami-cho, Minato-ku, Nagoya-shi, AICHI, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

伍，中文發明摘要

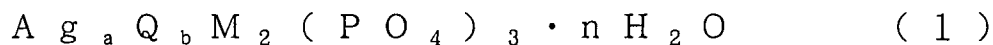
本發明為有關抗菌性組成物等。本發明之課題為將含有含銀離子磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子等銀系抗菌劑之抗菌性組成物配合之纖維及薄膜等之向抗菌性製品之加工適性予以改善。本發明之抗菌性組成物之特徵為含有如下式(1)所示之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子及莫士(Moh's)硬度6以下之無機化合物粒子，這些之最大粒徑實質上為 $10\mu\text{m}$ 以下：



(式中Q為選自鹼金屬離子，鹼土金屬離子，銨離子及氫離子之離子，M為4價金屬離子，n為滿足 $0 \leq n \leq 6$ 之數，a及b皆為正數，m為Q之價數， $a + mb = 1$)。

陸，英文發明摘要

The present invention is related to an antibacterial composition. The subject of the present invention is to improve the processing suitability of an antibacterial product of fiber or film etc. by blending an antibacterial composition consisting of a silver antibacterial agent of silver ion containing phosphoric acid 4 valence metallic salt antibacterial agent particles etc. The antibacterial composition of the present invention is characterized by that it comprises particles of the phosphoric acid 4 valence metallic salt antibacterial agent of the following formula (1) and inorganic compound with Mohs' hardness less than 6:



(wherein, Q is at least 1 kind of ion selected from a group consisting of an alkali metal ion, an alkali earth metal ion, an ammonium ion and a hydrogen ion, M is a 4 valence metal ion, n is a number to be satisfy $0 \leq n \leq 6$, each of a and b is a positive number, m is the valence number of Q, and $a + m b = 1$), the maximum diameter of those particles is substantially less than $10 \mu m$.

柒，指定代表圖

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明

捌，本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式

玖，發明說明

(一)發明所屬之技術領域

本發明為有關抗菌性組成物，更詳言之，有關能改善配合抗菌性組成物之纖維及薄膜之加工性之抗菌性組成物。

(二)先前技術

磷酸四價金屬鹽系抗菌劑因抗菌性，安全性，及耐熱性均優等而配合在種種樹脂，作為對纖維，薄膜，各種容器等身邊樹脂成形物賦予有耐久性之抗菌性之添加劑而廣泛被利用（參照例如，專利文獻 1，專利文獻 2 及專利文獻 3 等）。

然而，將磷酸四價金屬鹽系抗菌劑配合在樹脂來製造成形物之情形，依該成形物之接觸走行而有接觸裝置部分易磨耗之問題。例如，在纖維之情形，於製絲及後加工之工程中，纖維雖與導紗器類等接觸走行，但此時之接觸點集中在導紗器類等之一部分，故縱然使用硬度高之氧化鋁或氧化鋯等之陶瓷製造之導紗器，仍有容易磨耗之問題。

作為此纖維紡絲時之導紗器類等之磨耗對策，將纖維作成芯鞘複合絲，在其芯成分添加無機粒子之方法被提案（參照例如，專利文獻 4 及專利文獻 5）。然而此方法由於有磷酸四價金屬鹽系抗菌劑添加在纖維之芯部，故抗菌效果難顯出。

更有藉將抗菌性沸石之載體之組成及構造特定來改善粒子之分散性而使磨耗減輕之方法被提案（參照例如，專利文獻 6），但抗菌性沸石因耐藥品性及耐洗濯性，耐光性

等易劣化而抗菌性之耐久性缺乏，無法獲得如磷酸四價金屬系抗菌劑之優異性能。

雖有在纖維體含有無機粒子之纖維之製造方法被揭示（參照例如，專利文獻7），但有關無機抗菌劑從無記載及暗示。

【專利文獻1】

特開平3-083905號公報

【專利文獻2】

特開平7-304620號公報

【專利文獻3】

特開2002-309445號公報

【專利文獻4】

特開平8-144151號公報

【專利文獻5】

特開昭62-57920號公報

【專利文獻6】

特開平8-151515號公報

【專利文獻7】

特開2001-159024號公報

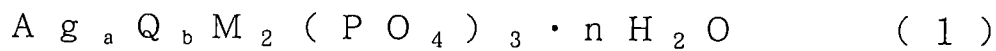
(三)發明內容

(發明所欲解決之課題)

本發明之目的為將含有含銀離子磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子等銀系抗菌劑之抗菌性組成物配合之纖維及薄膜等之向抗菌性製品之加工適性予以改善。

(解決課題之手段)

本發明者為解決上述課題而致力檢討之結果，發現含有特定之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子，及莫士硬度 6 以下之無機化合物粒子，這些之最大粒子徑皆為實質上 $10\ \mu\text{m}$ 以下為特徵之抗菌性組成物可解決上述問題，終於完成本發明。即上述特定之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子為如下式 (1) 所示之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子：



(式中 Q 為選自鹼金屬離子，鹼土金屬離子，銨離子及氫離子之離子，M 為 4 價金屬離子，n 為滿足 $0 \leq n \leq 6$ 之數，a 及 b 皆為正數，m 為 Q 之價數， $a + m b = 1$)。

更發明含有上述抗菌性組成物之抗菌性製品。

(四)實施方式

以下詳細說明本發明。

○磷酸四價金屬鹽系抗菌劑

本發明中含有銀離子之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑 (在本發明中簡稱「磷酸四價金屬鹽系抗菌劑」) 為呈如上述式 (1)。

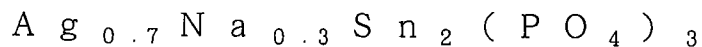
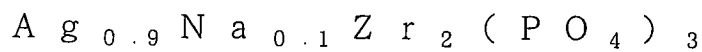
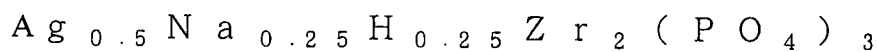
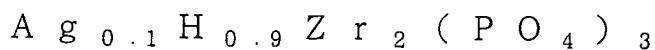
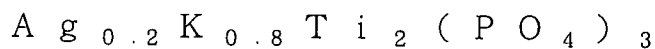
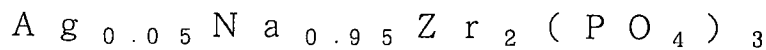
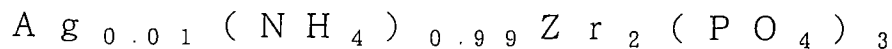
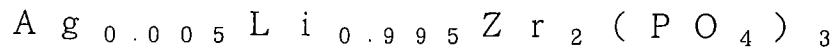
呈式 (1) 之磷酸四價金屬鹽為屬於空間群 $R\ 3\ c$ 之結晶性化合物，各構成離子形成 3 維網目狀構造。

式 (1) 中 Q 為選自鹼金屬離子，鹼土金屬離子，銨離子及氫離子之至少 1 種離子，適宜之具體例為鋰，鈉及鉀等鹼金屬離子，鎂或鈣等鹼土金屬離子及氫離子，這些中，化合物之安定性及低價之點而言，以鋰，鈉，銨離子及氫

離子為適宜之離子。

式(1)中M為4價金屬離子，適宜之具體例為鋯離子，鈦離子或錫離子，考量化合物之安全性，則以鋯離子及鈦離子較佳，尤其適宜之4價金屬離子為鋯離子。

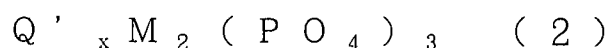
式(1)之具體例可列如以下：



欲合成本發明之式(1)磷酸四價金屬鹽系抗菌劑之方法有燒成法，濕式法及水熱法等，例如以如下即可容易獲得。

○磷酸四價金屬鹽系抗菌劑之合成方法

依燒成法合成時，將含有碳酸鋰($L i_2 C O_3$)或碳酸鈉($N a_2 C O_3$)等鹼金屬之化合物或含有鹼土金屬之化合物，含有氧化鋯($Z r O_2$)等四價金屬之化合物及磷酸二氫銨($N H_4 H_2 P O_4$)等含有磷酸基之化合物依莫耳比為約1:4:6混合，將此以1100~1400℃燒成，得如下式(2)磷酸四價金屬鹽系化合物：



式 (2) 之 Q' 為選自鹼金屬離子，鹼土金屬離子或銨離子之至少 1 種金屬離子， M 同式 (1) 者， x 當 Q' 為 1 價時為 1，當 Q' 為 2 價時為 $1/2$ 。

將呈式 (2) 者在室溫 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 浸漬於以適當濃度含有銀離子之水溶液中，而得式 (1) 之化合物。

若以濕式法合成式 (1) 時，在水中令選自鹼金屬離子，鹼土金屬離子及銨離子之至少一種離子存在下，將磷酸離子與四價金屬離子反應而得磷酸四價金屬鹽，於此載持銀離子。

更具體而言，將氧硝酸鋯及硝酸鈉之水溶液邊攪拌，邊在其中加草酸，更加磷酸。在氫氧化鈉水溶液將反應液之 pH 調整為約 3.5，加熱回流 7 \sim 8 小時後，將沈澱物過濾，水洗，乾燥，粉碎，得磷酸四價金屬 $[\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3]$ (M 同式 (1) 者，在此例為鋯。又化合物也可為水合物)。將此浸漬在以適當濃度含有抗菌性金屬之水溶液中，而得式 (1) 之抗菌劑。也可如後述實施例將氧硝酸鋯代之以氧氯化鋯。

式 (1) 中 a 之值必要時可依特性及使用條件等而適當調整。例如，調整浸漬上述式 (2) 化合物之水溶液中銀離子之濃度，浸漬在該水溶液之時間及溫度等，而得式 (1) 之 a 值不同者。

在後述抗菌性樹脂組成物或抗菌性纖維組成物，為發揮防霉，抗菌性及防藻性，式 (1) 中 a 值以大較佳。式 (1) 之 a 值若為 0.001 以上，則可充分發揮防霉，抗菌性及

防藻性，但 a 值未滿 0.01 ，則恐難長時間發揮防霉，抗菌性及防藻性，故 a 值宜為 0.01 以上之值。更為將抗菌性組成物配合之抗菌性製品之成形性及機械的強度維持，而使充分之防霉，抗菌性及防藻性長時間發揮， a 值宜為 0.2 以上。又若考慮經濟性，則 a 值宜 0.7 以下。

欲改善本發明之式 (1) 磷酸四價金屬鹽系抗菌劑之化學及物理安定性，而得將熱及光之暴露後之變色高度防止之抗菌劑，則宜於此磷酸四價金屬鹽系化合物載持銀離子後實施燒成工程。

經此燒成工程，將抗菌劑之化學及物理安定性格外改良，可得無變色而耐候性極優之抗菌劑。又因燒成前附著之水分殆盡，也可改良配合該抗菌劑之樹脂之加工性。在此工程，宜將銀離子載持之磷酸四價金屬鹽系化合物在 $500 \sim 1300^\circ\text{C}$ 燒成，較佳為在 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，尤其在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 燒成。若於 500°C 未滿之溫度燒成，則抗菌劑之化學及物理安定性之改良效果不充分之虞，若以高於 1300°C 之溫度燒成，則抗菌性降低，或微粒子狀之磷酸四價金屬鹽系化合物互相融著，恐難得微粒子狀之抗菌劑。燒成時間無特限，通常以 $1 \sim 20$ 小時之燒成，則可充分發揮本發明之效果。昇溫速度及降溫速度也無特限，可考慮燒成爐之能力，生產性等來適當地調整。

又欲得抗菌性及耐候性極優之抗菌劑，宜將本發明之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑中載持氫離子。若磷酸四價金屬鹽系抗菌劑有銨離子時，將上述燒成工程實施，則因銨離子

熱分解而殘留氫離子，故在磷酸四價金屬鹽系抗菌劑施行燒成工程則可載持氫離子。此時之適宜之燒成條件為溫度 $600 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，時間為 $0.5 \sim 2$ 小時。

他方面，若磷酸四價金屬鹽系抗菌劑無鉍離子或只有極少量時，宜追加在磷酸四價金屬鹽系抗菌劑載持氫離子之工程，其典型方法為將磷酸四價金屬鹽系化合物在酸性溶液浸漬之方法等，此方法與將有鉍離子之磷酸四價金屬鹽系化合物燒成之上述方法相較，為生產性高之方法。至於浸漬在酸性溶液之磷酸四價金屬鹽系化合物可為將銀離子載持者，也可為無載持者。為使在磷酸四價金屬鹽系化合物載持氫離子所浸漬之酸性溶液之適宜之具體例為，鹽酸，硫酸及硝酸等之水溶液。酸性溶液之酸濃度，溫度，浸漬時間無特限，一般酸濃度越高及溫度越高，可在短時間載持氫離子，故適宜之酸濃度為 0.1 N 以上，適宜之處理溫度為 40°C 以上，較佳為 60°C 以上且 100°C 以下之溫度，適宜之浸漬時間為 10 分以上，較佳為 60 分以上。

本發明所用之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑對熱或光之暴露安定，在 500°C ，有時在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 加熱後也構造及組成全無變化，紫外線照射也無任何變色。又本發明所用磷酸四價金屬鹽系抗菌劑與液體狀態之水接觸，縱然為酸性溶液中也不見骨架構造之變化。故在獲得各種成型加工物時之加工及保存，更在如以往之抗菌劑使用時，不受加熱溫度或遮光條件等之限制。

磷酸四價金屬鹽系抗菌劑乃依上述合成方法以有粒徑分

布之多分散粒子獲得。本發明中使用之抗菌劑粒子可將此多分散抗菌劑粒子群切斷所定粒子大小以上來除去妨礙纖維紡絲之粗大粒子。切斷之最大粒徑可適當選擇，例如，可作成 $10\ \mu\text{m}$ ， $5\ \mu\text{m}$ 或 $2\ \mu\text{m}$ 。

本發明所用之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子實質上為最大粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 以下，宜使用實質上 $5\ \mu\text{m}$ 以下，更宜實質上 $2\ \mu\text{m}$ 以下者。在此，「實質上」乃最大粒徑以下之粒子群所佔重量為全粒子重量之 98% 以上，宜 99% 以上，更宜 99.5% 以上。最大粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ 之粗粒物則因例如在纖維配合而施行熔融紡絲時，易起濾器阻塞及斷絲而不宜。平均粒徑無特限，宜 $0.1 \sim 5\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $0.2 \sim 2\ \mu\text{m}$ ，平均粒徑未滿 $0.1\ \mu\text{m}$ 之微粒，則混入纖維樹脂中時易起凝集而粗大化，造成熔融紡絲時濾器阻塞及斷絲之原因。又平均粒徑超過 $5\ \mu\text{m}$ 時也有發生同樣問題。在本發明之平均粒徑乃指依雷射繞射法測定之重量平均粒子徑。

○無機化合物粒子

本發明所用無機化合物粒子為莫士硬度 6 以下者。莫士硬度高於 6，則恐難減輕纖維紡絲時導紗器磨耗之虞。本發明所用無機化合物粒子宜莫士硬度 6.0 以下，尤宜莫士硬度 $3.0 \sim 6.0$ 者。

莫士硬度 6.0 以下之無機化合物粒子宜無色～白色之粒子。

莫士硬度 6.0 以下之無機化合物粒子宜無機酸之鹼土金

屬鹽，金屬氧化物，尤宜白色者。具體例可為例如碳酸鈣，碳酸鎂，氫氧化鋁，硫酸鋁鉀，硫酸鈣，硫酸鋇， MgO ，磷酸鈣類 $[Ca_3(PO_4)_2, CaHPO_4]$ 等，滑石，雲母，銳鈦礦型二氧化鈦，氧化鋅，膠狀矽石，矽酸鋁水合物等。

本發明所使用之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子不包括在莫士硬度6.0以下之無機化合物粒子。

樹脂之成形及纖維之紡絲時因暴露在 $200^{\circ}C$ 以上之高溫，故無機化合物粒子在化合物中不具結晶水及分解物，或即使具有也在至 $300^{\circ}C$ 不放出水分及起分解者，吸濕性低者較適宜。此適宜之例為碳酸鈣，硫酸鈣，硫酸鋇，銳鈦礦型二氧化鈦，氧化鋅等，宜使用無水之化合物。更在纖維汎用而變色防止效果高者，較佳為銳鈦礦型二氧化鈦。

銳鈦礦型二氧化鈦已知具有光觸媒性能。在本發明之抗菌性組成物使用具有光觸媒性能之二氧化鈦，則添加在樹脂而作成成形物時及將成形物在暴光之環境下使用時，因有引起顯著之樹脂變色及劣化之虞而不宜，故宜予以表面處理等，使用將光觸媒性能下降或變無之銳鈦礦型二氧化鈦。

與磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子相同，無機化合物粒子也一般以有粒徑分布之多分散粒子獲得。本發明使用之無機化合物粒子可將此多分散無機化合物粒子群切斷所定粒子大小以上來除去妨礙纖維紡絲之粗大粒子。切斷之最大

粒徑可適當選擇，例如，可作成 $10\ \mu\text{m}$ ， $5\ \mu\text{m}$ 或 $2\ \mu\text{m}$ 。

本發明所用之無機化合物粒子之最大粒徑實質上 $10\ \mu\text{m}$ 以下，較佳為使用實質上 $5\ \mu\text{m}$ 以下，更宜實質上 $2\ \mu\text{m}$ 以下者。「實質上」之定義與磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子之情形同樣。最大粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ 之粗粒物則因例如在纖維配合而施行熔融紡絲時，易起濾器阻塞及斷絲而不宜。平均粒徑無特限，宜 $0.1 \sim 5\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $0.2 \sim 2\ \mu\text{m}$ ，平均粒徑未滿 $0.1\ \mu\text{m}$ 之微粒，則混入纖維樹脂中時易起凝集而粗大化，造成熔融紡絲時濾器阻塞及斷絲之原因。又平均粒徑超過 $5\ \mu\text{m}$ 時也有發生同樣問題。在此平均粒徑乃基於粒度分布曲線之 50 重量% 徑。

更宜比磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子為平均粒徑小者。若平均粒徑比式 (1) 之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子為大，則因在磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子之表面難附著無機化合物粒子，故難改善將抗菌性組成物配合在纖維及薄膜而得之抗菌性樹脂組成物之加工性之虞。

本發明中無機化合物粒子可只使用 1 種類，也可將 2 種類以上配合併用。

○抗菌性組成物中配合比例

本發明之抗菌性組成物中磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子與無機化合物粒子之適宜之配合比例以這些之合計 100 重量份（以下簡稱份）為基準，無機化合物粒子為 $5 \sim 90$ 份，宜 $30 \sim 80$ 份，更宜 $50 \sim 75$ 份。無機化合物粒子之配合比例比 5 份為少，則將抗菌性組成物配合在纖維

及薄膜而得之抗菌性樹脂組成物之加工性恐無法改善之虞，無機化合物粒子比90份為多，則因磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子之抗菌效果恐難發揮之虞。又欲發揮充分之抗菌性，宜使抗菌性組成物中銀離子濃度在0.5重量%以上，尤宜2重量%以上。

○抗菌性樹脂組成物

本發明之抗菌性組成物可在樹脂配合而作成抗菌性樹脂組成物。

○樹脂

可用之樹脂可為天然樹脂，半合成樹脂及合成樹脂，又也可為熱可塑性樹脂，熱硬化性樹脂。具體之樹脂可為成形用樹脂，纖維用樹脂及橡膠狀樹脂，例如聚乙烯，聚丙烯，氯化乙烯，ABS樹脂，尼龍，聚酯，聚氯化亞乙烯，聚醯胺，聚苯乙烯，聚縮醛，聚碳酸酯，丙烯樹脂，氟樹脂，聚胺甲酸酯彈性體，聚酯彈性體，三聚氰胺樹脂，樹脂，四氟乙烯樹脂，不飽和聚酯樹脂，乙氧基樹脂，胺甲酸酯樹脂及酚樹脂等成形用樹脂；尼龍，聚乙烯，嫻綫，乙酸酯，壓克力，聚乙烯醇，聚丙烯，cupra，三乙酸酯，亞乙烯等纖維用樹脂；天然橡膠及矽酮橡膠，SBR（苯乙烯·丁二烯橡膠），CR（氯丁二烯橡膠），EPM（乙烯·丙烯橡膠），FPM（氟橡膠），NBR（腈橡膠），CSM（氯磺酸化聚乙烯橡膠），BR（丁二烯橡膠），IR（合成天然橡膠），IIR（丁基橡膠），胺甲酸酯橡膠及丙烯橡膠等橡膠狀樹脂。

○抗菌性樹脂組成物中配合比例

抗菌性樹脂組成物中抗菌性組成物之適宜之配合比例為每 100 重量份抗菌性樹脂組成物配合 0.01 ~ 10 重量份。若 0.01 重量份未滿，則恐難使抗菌性樹脂組成物充分發揮抗菌性，若超過 10 重量份添加也無抗菌性之大改良，恐怕反使抗菌性樹脂組成物之其他物性惡化之虞。又欲將抗菌性充分發揮，宜將抗菌性樹脂組成物中銀離子濃度作成 0.001 重量% 以上。若以母體混合物使用時，宜 10 ~ 35 重量份，更宜 10 ~ 25 重量份。

抗菌性樹脂組成物可配合其樹脂之特性在適當溫度或壓力下，混合抗菌性組成物及樹脂即可容易調製抗菌性製品。這些之具體操作可依常法施行，可成形為塊狀，薄膜狀，絲狀或管狀，或這些之複合體等種種形態。

本發明之抗菌性組成物之使用形態無特限，可依用途而混合適宜之其他成分，或與其他材料複合。例如，以粉末，含有粉末之分散液，含有粉末之粒子，含有粉末之塗料，含有粉末之纖維，含有粉末之紙，含有粉末之塑膠，含有粉末之薄膜，含有粉末之氣溶膠等種種形態使用，更必要時也可併用有機系防霉劑，消臭劑，防燃劑，抗靜電劑，顏料，無機離子交換體，防蝕劑，紫外線吸收劑，抗氧化劑，陰離子陶瓷及建材等各種添加劑或材料。

配合本發明抗菌性組成物之抗菌性樹脂組成物可當作以防霉，防藻及抗菌性為必要之種種領域之抗菌性製品之原料利用。具體用途例如作為樹脂成形品有冰箱，微波爐，

電視機等電器製品使用之成形品，醫療器具，刷子類，食品用容器，砧板，除水籠；食品包裝薄膜等各種包裝材；以醫療用薄膜為代表。此外，也可在防腐塗料，防霉塗料等塗料類使用。纖維製品可例示床單，毛巾，拭巾，口罩，褲襪，窄裙，短襪，工作服，醫療服，醫療用寢具，運動服，繃帶，漁網，窗帘，毛毯，內衣類及空氣過濾器。橡膠製品可為各種管，墊子及帶等。

因所得抗菌性樹脂組成物之加工性良好，而可在各種用途使用，尤其製絲工程中導紗器等裝置部分之摩耗改善效果大，且可改良至最終製品之紡績，假撚，編成或製織等高次加工性。此時以單絲纖度細之絲較佳，尤宜 5 d 以下，尤其 4 d 以下可大大發揮效果而適宜。又為使本發明效果呈現，纖維構造宜為絲，因可使用細絲，故以多絲較佳。

纖維用抗菌性樹脂組成物所用之樹脂無特限，宜聚醯胺樹脂，聚酯樹脂，聚胺甲酸酯樹脂，聚丙烯樹脂等。

又本發明之抗菌性樹脂組成物之製絲可依通常使用之方法施行，可依用途及目的而選擇其方法。尤宜每一吐絲口之吐出量多或捲取速度快速。尤其紡絲速度為 3 5 0 0 m / 分以上時可發揮極高之效果。

【實施例】

以下舉實施例具體說明本發明，但本發明固不受下述實施例之限制，也可在前，後述旨意適合之範圍適當地變更來實施，這些皆在本發明之技術的範圍。又 % 為重量 %。

○合成例 1（磷酸四價金屬之合成）

將氧氯化鋯（0.2 莫耳）之水溶液邊攪拌邊加草酸（0.1 莫耳），更加磷酸（0.3 莫耳）（磷酸離子每 1 當量之鋯離子之當量為 0.67）。將此溶液以氫氧化鈉水溶液調整為 pH 3.5，在 95℃ 加熱回流 20 小時後，將沈澱物過濾，水洗，乾燥而粉碎，得網目狀磷酸鋯鈉〔 $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ 〕（Na 型磷酸鋯鹽，莫士硬度約 8，平均粒徑 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ ）。

○合成例 2（磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子之合成－1）

將合成例 1 所得之 Na 型磷酸鋯鹽之粉末加在含銀離子之 1N 硝酸溶液，在 60℃ 攪拌 10 小時後，將此料漿過濾，以純水充分水洗，更在 110℃ 加熱乾燥一晚後，在 750℃ 燒成 4 小時，來調製抗菌性之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子（甲）（銀含有量：3.7 重量%）。

○合成例 3（磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子之合成－2）

將合成例 1 所得之 Na 型磷酸鋯鹽之粉末變化銀及硝酸之濃度之外，仿合成例 2 操作，調製抗菌性之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子（乙）（銀含有量：10 重量%）。

合成例 2 及合成例 3 所得 2 種類之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子（甲）及（乙）之物性值如表 1。

【表 1】

	平均粒徑	最大粒徑	莫士硬度	銀含有量%
甲	$0.9\text{ }\mu\text{m}$	$1.3\text{ }\mu\text{m}$	約 8	3.7%
乙	$0.9\text{ }\mu\text{m}$	$1.3\text{ }\mu\text{m}$	約 8	10.0%

< 實施例 1 >

將合成例 3 所得之抗菌性磷酸鹽化合物（乙）及屬於銳

鈦礦型氧化鈦之富士鈦公司製造之氧化鈦・T A - 3 0 0
(莫士硬度 5 . 5 , 平均粒徑 0 . 4 μ m) 依 3 : 7 之比例混合 , 調製抗菌性組成物 (A) 。

< 實施例 2 >

將合成例 3 所得之抗菌性磷酸鹽化合物 (乙) 及丸尾鈣公司製造之碳酸鈣・caltex 5 (莫士硬度 3 , 平均粒徑 0 . 9 μ m) 依 3 : 7 之比例混合 , 調製抗菌性組成物 (B) 。

< 比較例 1 >

將合成例 3 所得之抗菌性磷酸鹽化合物 (乙) 及丸尾鈣公司製造之碳酸鈣・super S S (莫士硬度 3 , 平均粒徑 2 . 2 μ m , 最大粒徑 1 5 μ m) 依 3 : 7 之比例混合 , 來調製菌性組成物 (a) 。

< 比較例 2 >

將合成例 3 所得之抗菌性磷酸鹽組成物 (乙) 及屬於金紅石型氧化鈦之石原產業公司製造之氧化鈦・C R - 6 0 - 2 (莫士硬度 6 . 5 , 平均粒徑 0 . 2 μ m) 依 3 : 7 之比例混合 , 調製抗菌性組成物 (b) 。

實施例 1 ~ 2 及比較例 1 ~ 2 所得之抗菌性組成物 A , B , a 及 b 之物性值如表 2 。

實施例 1 ~ 2 及比較例 1 ~ 2 製造之抗菌性組成物之粒徑乃依雷射繞射式粒度分布計測定。

【表 2】

	抗菌性 磷酸鹽 化合物 粒子	無機化合物粒子	組成物之 平均粒徑	組成物之 最大粒徑	銀含量 (重 量%)
A	乙 30%	銳鈦礦型氧化鈦 70%	0.5 μ m	1.3 μ m	3.0%
B	乙 30%	碳酸鈣 70%	0.9 μ m	2.5 μ m	3.0%
a	乙 30%	碳酸鈣 70%	1.5 μ m	15 μ m	3.0%
b	乙 30%	金紅石型氧化鈦 70%	0.5 μ m	1.3 μ m	3.0%

< 實施例 3 >

○抗菌性樹脂組成物之紡絲試驗

製造聚酯樹脂 (Unitica 公司製造之 M A 2 1 0 3) 配合 1 0 % 抗菌性組成物 A 之母體混合物 (抗菌性樹脂組成物)。將此與聚酯樹脂粒混合，製造抗菌性組成物含有量為 1.0 重量 % 之抗菌性樹脂組成物。用此抗菌性樹脂組成物以多絲紡絲機在紡絲溫度 2 7 5 $^{\circ}$ C，以捲取速度 4 0 0 0 m / 分熔融紡絲，將 2 丹尼爾 / 絲，2 4 絲之抗菌性聚酯纖維呈鼓狀捲取，得抗菌性聚酯纖維。此時之濾壓上昇，由斷絲發生回數及氧化鋁製陶瓷導紗器摩耗之程度評價製絲性 (各水準：1 0 k g 捲 \times 4 個)。此結果如表 3。

所得之抗菌性聚酯纖維精練後，評價抗菌性。結果如表 3。

抗菌性之評價依 J I S L 1 9 0 2 - 1 9 9 8 之定量試驗評價，以黃色葡萄球菌試驗。抗菌活性值 2.2 以上者視為有抗菌性。

< 實施例 4 >

○抗菌性樹脂組成物之紡絲試驗

抗菌性組成物 A 代之以抗菌性組成物 B 之外，仿實施例

3 操作，評價製絲性。結果如表 3。

< 比較例 3 >

○抗菌性樹脂組成物之紡絲試驗

抗菌性組成物 A 代之以合成例 2 製造之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子（甲）以外，仿實施例 3 操作，評價製絲性。結果如表 3。

< 比較例 4 >

○抗菌性樹脂組成物之紡絲試驗

抗菌性組成物 A 代之以比較例 1 製造之抗菌性組成物 a 之外，仿實施例 3 操作，評價製絲性。結果如表 3。

< 比較例 5 >

○抗菌性樹脂組成物之紡絲試驗

抗菌性組成物 A 代之以比較例 2 製造之抗菌性組成物 b 之外，仿實施例 3 操作，評價製絲性。結果如表 3。

【表 3】

	抗菌劑 組成物 等	重量%	濾壓上昇 (kg/cm^2)	斷絲 發生 回數	導紗器 磨耗之 程度	抗菌 活性值
實施 例 3	A	1.0	0.2	無	小	> 5.2
實施 例 4	B	1.0	0.2	無	小	> 5.2
比較 例 3	甲	1.0	0.3	無	大	> 5.2
比較 例 4	a	1.0	2.0	10	小	> 5.2
比較 例 5	b	1.0	1.5	無	中	> 5.2

由表 3 之結果得知，滿足本發明之規定要件之實施例之抗菌性聚酯纖維在紡絲時不起濾壓上昇及斷絲，比單獨使

用磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子可減輕導紗器磨耗，纖維紡絲時之加工性優異，且具高抗菌性。反觀，不在本發明之規定要件時，纖維紡絲加工性惡劣。

< 實施例 5 >

○氯化亞乙烯薄膜之成形試驗

氯化亞乙烯樹脂（吳羽化學工業公司製造之吳羽龍）中使添加量呈 50 或 100 mg / m² 添加抗菌性組成物 A，依 T 模法（操作條件：擠壓溫度 200℃）製造膜厚 4，10，18 或 44 μm 之抗菌性薄膜。就這些抗菌性薄膜調查凝集物之有無，膜破及抗菌活性。抗菌性組成物 A 之含有量為 100 mg / m²，膜厚為 4 μm 之抗菌性薄膜之結果如表 4。

抗菌性之評價乃依 J I S Z 2801 評價，以黃色葡萄球菌試驗。抗菌活性值為 2.0 以上者視為有抗菌性。結果如表 4。

< 實施例 6 >

○氯化亞乙烯薄膜之成形試驗

抗菌性組成物 A 代之以實施例 2 製造之抗菌性組成物 B 之外，仿實施例 5 操作，評價薄膜成形性及抗菌活性。抗菌性組成物 B 之含有量為 100 mg / m²，膜厚為 4 μm 之抗菌性薄膜之結果如表 4。

< 比較例 6 >

○氯化亞乙烯薄膜之成形試驗

抗菌性組成物 A 代之以比較例 1 製造之抗菌性組成物 a

之外，仿實施例 5 操作，評價薄膜成形性及抗菌活性。抗菌性組成物 a 之含有量為 $100 \text{ mg} / \text{m}^2$ ，膜厚為 $4 \mu\text{m}$ 之抗菌性薄膜之結果如表 4。

【表 4】

	抗菌性組成物	凝集物之有無	膜之破裂	抗菌活性值
實施例 5	A	無	無	>5.2
實施例 6	B	無	無	>5.2
比較例 6	a	有	有	>5.2

由表 4 得知，滿足本發明之規定要件之實施例之抗菌性氯化亞乙烯薄膜不起凝集物起膜破之發生，成形時之加工性優異，且具高抗菌性。

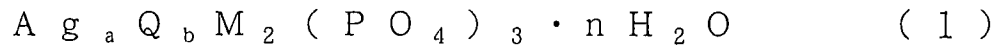
又，各抗菌性組成物之含有量相異之薄膜及膜厚相異之薄膜之結果，與上述表 4 之結果相同。

【發明之效果】

本發明之抗菌性組成物可當作由各種橡膠，塑膠等材料及由這些而成之薄膜，片等成形品，及適用於各種纖維，紙，皮革，塗料，接著劑，斷熱材，煉焦材等之抗菌劑。尤其在纖維用途，提供熔融紡絲時不起濾壓上昇，斷絲，比單獨使用磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子更可減輕導紗器磨耗，且纖維紡絲時之加工性優異，賦予高抗菌性之抗菌性組成物，由此組成物容易得抗菌性纖維。

拾，申請專利範圍

- 1.一種抗菌性組成物，其特徵為含有如下式（1）所示之磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子及莫士（Moh's）硬度6以下之無機化合物粒子，這些之最大粒徑實質上為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下：



- （式中Q為選自鹼金屬離子，鹼土金屬離子，銨離子及氫離子之離子，M為4價金屬離子，n為滿足 $0 \leq n \leq 6$ 之數，a及b皆為正數，m為Q之價數， $a + m b = 1$ ）。
- 2.如申請專利範圍第1項之抗菌性組成物，其中磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子及無機化合物粒子之平均粒徑為 $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。
 - 3.如申請專利範圍第1項之抗菌性組成物，其中無機化合物粒子之平均粒徑比前述磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子之平均粒徑為小。
 - 4.如申請專利範圍第1項之抗菌性組成物，其中無機化合物粒子為無光觸媒活性之銳鈦礦型之二氧化鈦。
 - 5.如申請專利範圍第1項之抗菌性組成物，其中磷酸四價金屬鹽系抗菌劑粒子與前述無機化合物粒子之配合比為 $95 : 5 \sim 10 : 90$ 。
 - 6.一種抗菌性製品，其含有如申請專利範圍第1～5項中任一項之抗菌性組成物。
 - 7.如申請專利範圍第6項之抗菌性製品，其中抗菌性製品為抗菌性纖維或抗菌性薄膜。